



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 57 141 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
G 03 F 7/031
C 08 F 2/50

⑳ Aktenzeichen: 100 57 141.7
㉔ Anmeldetag: 17. 11. 2000
㉕ Offenlegungstag: 23. 5. 2002

DE 100 57 141 A 1

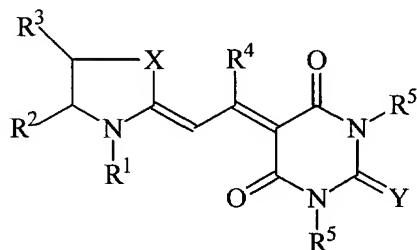
㉑ Anmelder:
FEW Chemicals GmbH, 06766 Wolfen, DE

㉒ Vertreter:
v. Bezold & Sozien, 80799 München

㉓ Erfinder:
Ernst, Steffen, Dr., 04107 Leipzig, DE; Reiner, Knut,
Dr., 06766 Wolfen, DE; Mustroph, Heinz, Dr., 06844
Dessau, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ UV- und blaulichtempfindliche Photosensibilisatoren für die Photopolymerisation
⑤⑦ Es werden Merocyanine, die ein Absorptionsmaximum zwischen 370 nm und 430 nm besitzen, mit der Struktur



beschrieben, in der X eine Methylengruppe, Sauerstoff oder Schwefel; Y Sauerstoff oder Schwefel; R¹ geradkettiges oder verzweigtes C₁- bis C₄-Alkyl; R² und R³ voneinander unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl; R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, Propyl oder Isopropyl; R⁵ geradkettiges oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl sind. Die Merocyanine eignen sich als Sensibilisatoren für die Anwendung in optischen Aufzeichnungsmaterialien, die auf Basis der Photopolymerisation arbeiten, um sie für UV- und blaues Laserlicht zu sensibilisieren.

DE 100 57 141 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft UV- und blaues Licht absorbierende Verbindungen mit einem Absorptionsmaximum von 370 nm bis 430 nm für die Anwendung als photochemische Sensibilisatoren zur Sensibilisierung von Photoinitiatoren, die dadurch die Photopolymerisation auslösen.

[0002] Bei den konventionellen, lithographischen Druckplatten benötigt man eine Druckvorlage in Form eines photographischen Films, der belichtet und entwickelt werden muss. Anschließend wird durch diese Druckvorlage die Druckplatte z. B. mit UV-Licht belichtet und wieder entwickelt.

[0003] Eleganter ist es, eine Druckplatte einzusetzen, die durch einen Laser belichtet und ggf. nach der Belichtung nur noch thermisch oder mit UV-Licht behandelt werden muss. Texte, Bilder oder Graphiken werden im Desktop-Publishing-Verfahren am Computer erstellt und bearbeitet. Sie bleiben bis zur Fertigstellung der Druckplatte in vollem Umfang editierbar. Der Computer übernimmt die Ansteuerung des Belichters, in dem die Druckplatte bebildert wird. Dieses Verfahren ist als Computer-to-Plate (CTP) bekannt.

[0004] Kommerziell werden Laserdioden mit einer Emission bei 830 nm eingesetzt, außerdem diodengepumpte Nd:YAG-Festkörperlaser, die bei 1064 nm emittieren, das entsprechende, frequenzverdoppelte Lasersystem mit der Wellenlänge 532 nm und der Argon-Ionen-Laser, der bei 488 nm emittiert.

[0005] Bekannt sind wärmeempfindliche, optische Aufzeichnungsmaterialien (heat mode recording materials), die mit Laserstrahlen lokal begrenzte Zustandsänderungen erfahren. Dabei kann z. B. durch die Laserbestrahlung ein bildmäßiger Transport eines Farbstoffes zu einem Empfangselement ausgelöst (laserinduced thermal dye transfer), eine Deckschicht abgetragen (ablationtransfer recording system) oder eine Polymerschicht mit ggf. enthaltenen Monomeren durch die Wärmeentwicklung modifiziert werden, die dann lithographische Eigenschaften aufweist.

[0006] Wärmeempfindliche Materialien enthalten einen oder mehrere Farbstoffe, die die Aufgabe haben, die Laserstrahlung zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln, wobei die entstehende Wärme die Zustandsänderung in der Schicht hervorruft. In diesen Fällen wirken die Farbstoffe als photothermische Sensibilisatoren.

[0007] Gegenüber den durch Wärme ausgelösten Reaktionen erlaubt die durch Radikale induzierte Photopolymerisation eine deutliche Steigerung der Empfindlichkeit bei der Belichtung. Schichten, die durch Photopolymerisation modifiziert werden und dadurch lithographische Eigenschaften aufweisen, bestehen, neben dem schichtbildenden Polymer, aus dem Photoinitiator, einem oder mehreren Farbstoffen sowie photopolymerisierbaren Komponenten und ggfs. weiteren Zusätzen. In solchen Systemen absorbieren die Farbstoffe ebenfalls die Laserstrahlung. Hier ist es jedoch ihre Aufgabe, aus dem elektronisch angeregten Zustand ein Elektron auf einen oder mehrere Photoinitiatoren zu übertragen. Der so angeregte Photoinitiator bildet Radikale, die die Photopolymerisation auslösen. In diesen Fällen wirken die Farbstoffe als photochemische Sensibilisatoren.

[0008] In beiden Systemen ist der erste Schritt, dass die Laserstrahlung vom Farbstoff in der Schicht absorbiert wird, wodurch er elektronisch angeregt wird. Soll ein Farbstoff als photothermischer Sensibilisator arbeiten, muss er thermisch stabil sein und effektiv Laserstrahlen in Wärme umwandeln. Wärme entsteht durch strahlungslose, photophysikalische Prozesse des elektronisch angeregten Farbstoffes, die als Schwingungsrelaxation (Vibrational Relaxation) bekannt sind.

[0009] Die strahlungslose Desaktivierung steht dabei immer in Konkurrenz mit der strahlenden Desaktivierung und intermolekularen Elektronenübertragungen. Ein Farbstoff, der gut als photochemischer Sensibilisator arbeiten soll, muss aus dem elektronisch angeregten Zustand ein Elektron auf den Photoinitiator übertragen; d. h. dieser Mechanismus muss effektiver ablaufen als die strahlungslose Desaktivierung.

[0010] Aus diesem Grunde benötigen beide Systeme Farbstoffe, die auf die speziellen Anforderungen optimiert sind. Dieses Grundprinzip gilt unabhängig von der Wellenlänge des verwendeten Lasers.

[0011] Ergänzend zu den o. a. angeführten Laserdioden, Festkörper- oder Gasionenlasern wurde in den letzten Jahren eine violett/blau Laserdiode mit einem Emissionsmaximum um 405 nm entwickelt. Diese neue Laserdiode bietet eine Reihe von Vorteilen. Die Dioden sind preisgünstig, und man benötigt nur eine Diode pro Belichter. Der Laserstrahl wird direkt moduliert und läuft durch ein einfaches und kleines, optisches System, das aufgrund der Wellenlänge von 405 nm und dem engen Strahlengang mit einem viel schnelleren Monogonspiegel arbeiten kann. Aufgrund der höheren Leistung der Diode verringern sich die Belichtungszeiten. Wegen der relativen Unempfindlichkeit solcher CTP-Materialien im sichtbaren Spektralbereich ist ein Arbeiten bei Tageslicht möglich.

[0012] Entscheidend ist, dass Verbindungen, die im UV- und blauen Spektralbereich absorbieren, auch effiziente Sensibilisatoren sind, die aus dem elektronisch angeregten Zustand ein Elektron auf den Photoinitiator übertragen.

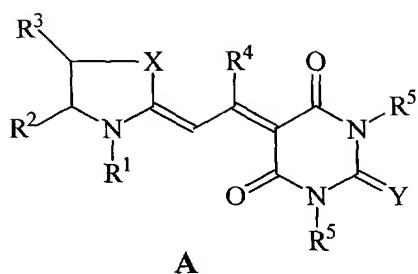
[0013] Insbesondere haben sich bei den radikalischen Photopolymersystemen im Bereich um 830 nm und 1064 nm Farbstoffe mit Barbitursäuren bzw. Thiobarbitursäuren und hohen Extinktionskoeffizienten bewährt. Sowohl für den Bereich um 830 nm sind Farbstoffe, die Barbitursäuren bzw. Thiobarbitursäuren enthalten, aus EP 889 363 und JP 2000131837 als auch für den Bereich um 1064 nm aus DE 43 31 162 bekannt.

[0014] Breite Absorptionsbanden und damit verbundene, relativ geringe Extinktions-Koeffizienten werden in der Regel durch weitere, schwingungsangeregte Elektronenübergänge hervorgerufen, die wiederum ein Indiz dafür sind, dass die Desaktivierung des elektronisch angeregten Zustandes überwiegend durch Schwingungsrelaxation, d. h. thermisch, erfolgt. Eine weitere Forderung ist damit, dass der Extinktionskoeffizient größer 50.000 sein soll.

[0015] Es ist die Aufgabe der Erfindung, Farbstoffe anzugeben, die die oben genannten Forderungen erfüllen und damit als effektive, photochemische Sensibilisatoren für die Photopolymerisation für den Empfindlichkeitsbereich um 405 nm geeignet sind.

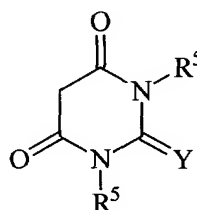
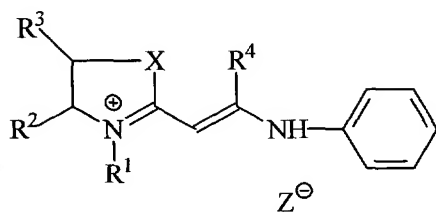
[0016] Diese Aufgabe wird durch Merocyaninfarbstoffe mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Verwendungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

[0017] Die Erfindung betrifft Merocyanine der Formel:



in der X eine Methylengruppe, Sauerstoff oder Schwefel darstellt; Y Sauerstoff oder Schwefel; R¹ C₁- bis C₄-Alkyl; R² und R³ voneinander unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl; R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₃-Alkyl; R⁵ C₁- bis C₁₂-Alkyl bedeuten. Alle in den genannten Substituenten auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

[0018] Die erfindungsgemäßen Farbstoffe werden durch Kondensation aus den Cycloalkylammoniumverbindungen B und den (Thio)Barbitursäuren C:



in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur von 20 bis 120°C hergestellt.

[0019] Die als Ausgangsstoffe benötigten Cycloalkylammoniumverbindungen der allgemeinen Formel B, vorzugsweise mit Z = Alkylsulfat oder Iodid, können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

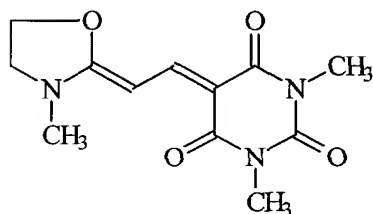
[0020] Als Lösungsmittel für die Farbstoffsynthesen sind z. B. Ethanol, Propanol, Acetonitril, Methylenchlorid, Acetanhydrid, Toluol oder Gemische davon geeignet.

[0021] Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der Formel A weisen Absorptionsmaxima im Bereich von 370 bis 430 nm und molare, dekadische Extinktionskoeffizienten von mindestens 50.000 l mol⁻¹ cm⁻¹, vorzugsweise um 70.000 l mol⁻¹ cm⁻¹ auf.

[0022] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1



1,3-Dimethyl-5-[2-(3-methyl-oxazolidin-2-yliden)-ethyliden]-pyrimidin-2,4,6-trion

[0023] 3,14 g 3-Methyl-2-(2-phenylamino-vinyl)-4,5-dihydrooxazoliummethylsulfat werden mit 1,6 g 1,3-Dimethylbarbitursäure in 50 ml Ethanol unter Zusatz von 2 ml Acetanhydrid und 3 ml Triethylamin 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Farbstoff wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abgesaugt, mit Ethanol und abschließend mit Ether gewaschen.

[0024] Das Absorptionsmaximum in Methanol beträgt 387 nm ($\epsilon = 67.300$).

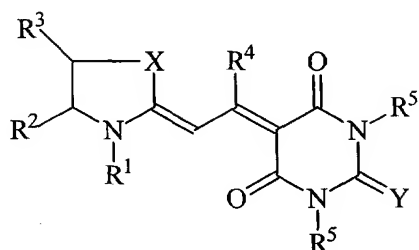
Beispiele 2-5

[0025] Die folgenden Farbstoffe wurden nach der in Beispiel 1 angeführten Synthesemethode hergestellt:

Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Y	λ_{\max} [nm]	(Methanol)	(ϵ)
2	O	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	S	412	(72.000)	
3	S	CH ₃	H	H	H	CH ₃	O	416	(70.300)	
4	CH ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	O	404	(70.000)	
5	CH ₂	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	O	416	(70.800)	
6	S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	C ₄ H ₉	O	423	(71.200)	
7	S	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	O	419	(69.500)	
8	CH ₂	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	O	415	(70.800)	

Patentansprüche

1. UV- und blaulichtempfindliche Photosensibilisatoren für die Photopolymerisation, **gekennzeichnet durch** die allgemeine Struktur:



in der X eine Methylengruppe, Sauerstoff oder Schwefel; Y Sauerstoff oder Schwefel; R¹ geradkettiges oder verzweigtes C₁- bis C₄-Alkyl; R² und R³ voneinander unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl; R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, Propyl oder Isopropyl; R⁵ geradkettiges oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl bedeuten.

2. Verwendung eines Farbstoffes gemäß Anspruch 1 in optischen Aufzeichnungsmaterialien, die auf der Photopolymerisation, hervorgerufen durch Laserstrahlung der Wellenlänge von 370 nm bis 430 nm, beruhen.

PUB-NO: DE010057141A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 10057141 A1
TITLE: Ultraviolet- and blue-sensitive photosensitizers for photopolymerization comprise 5-(2-(2-oxazolidinylidene)ethylidene)-2,4,6-pyrimidinetriones and related merocyanines
PUBN-DATE: May 23, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ERNST, STEFFEN	DE
REINER, KNUT	DE
MUSTROPH, HEINZ	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FEW CHEMICALS GMBH	DE

APPL-NO: DE10057141
APPL-DATE: November 17, 2000

PRIORITY-DATA: DE10057141A (November 17, 2000)

INT-CL (IPC): G03F007/031 , C08F002/50

EUR-CL (EPC): C08F002/50 , G03F007/031

ABSTRACT:

CHG DATE=20021203 STATUS=O>Ultraviolet- and blue-sensitive photosensitizers for photopolymerization comprise 5-(2-(2-oxazolidinylidene)ethylidene)-2,4,6-pyrimidinetriones and related merocyanines (I). Ultraviolet- and blue-sensitive photosensitizers for photopolymerization comprise merocyanines of formula (I): X = O, S or CH₂; Y = O or S; R<1> = 1-4C alkyl; R<2>, R<3> = H, methyl or ethyl; R<4> = H or 1-3C alkyl; R<5> = 1-12C alkyl.